

Best Available Copy

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-212719

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

(51)Int.Cl.

C23C 14/34
B01D 53/86
B01J 35/02
B01J 37/02
C23C 14/06

(21)Application number : 2001-012474

(71)Applicant : HATA TOMONOBU
CBC INGUSU KK

(22)Date of filing : 19.01.2001

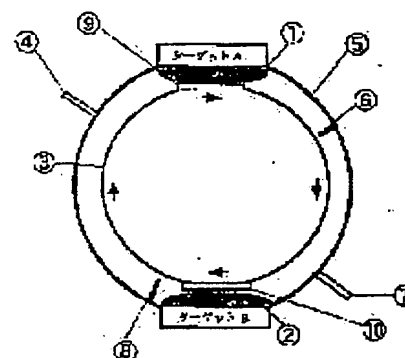
(72)Inventor : HATA TOMONOBU
CHIBA SHINOBU
TAKAHASHI MIKIO
MOTOKI AKIRA

(54) METHOD AND DEVICE FOR DEPOSITING COMPOUND THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To deposit a high purity compound thin film at high speed, in a large quantity and with superior reproducibility, as a laminate of extra thin films.

SOLUTION: In a sputtering method for depositing a thin film in vacuum, two metallic targets (A) (B) of the same material are arranged in a pair, a metallic thin film is deposited on a substrate in a metallic mode with a sputter gas through electric discharge between the target (A) and the substrate on a rotating drum, and the resultant film is subsequently subjected to a reaction in a compound mode caused, during the passing through the discharging space of the target (B), by the discharge of a reaction gas.



- ① 回転ドラム
- ② サブストレート
- ③ スパッタガス入口
- ④ 反応ガス入口
- ⑤ ターゲットA
- ⑥ ターゲットB
- ⑦ チャンセル
- ⑧ ガス入口
- ⑨ ガス出口
- ⑩ 反応ガス入口

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(J9) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-212719

(P2002-212719A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 14/34		C 2 3 C 14/34	S 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/86		B 0 1 J 35/02	J 4 G 0 6 9
	Z A B	37/02	3 0 1 P 4 K 0 2 9
B 0 1 J 35/02		C 2 3 C 14/06	N
37/02	3 0 1	B 0 1 D 53/36	J
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-12474(P2001-12474)

(22) 出願日 平成13年1月19日 (2001.1.19)

(71) 出願人 596039969

畑 朋延

石川県金沢市つつじが丘295

(71) 出願人 599050859

シービーシーインクス株式会社

神奈川県横浜市都筑区池辺町3372

(72) 発明者 畑 朋延

石川県金沢市つつじが丘295

(72) 発明者 千葉 忍

東京都中央区月島2-151-13 シービー

シーインクス株式会社内

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

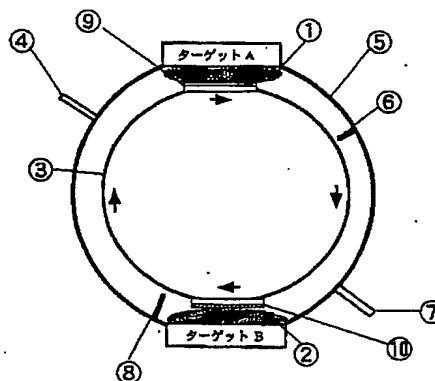
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物薄膜の堆積方法とその装置

(57) 【要約】

【課題】 極薄膜の積層として高純度の化合物薄膜を、高速で大量に、再現性良く堆積する。

【解決手段】 真空中で薄膜を堆積するスパッタ法において、同じ材料の2枚の金属ターゲット (A) (B) を一組として配置し、ターゲット (A) と回転するドラム上の基板との間の放電で基板上にスパッタガスにより金属モードで金属薄膜を堆積し、引続き反応ガスによる放電でターゲット (B) の放電空間を通過中に化合物モードで反応を起こさせる。



- ① 放電空間 (アルゴン)
- ② グロー放電空間 (酸素)
- ③ 回転基板ホルダー
- ④ スパッタ (A) ガス導入口
- ⑤ チャンバー
- ⑥ ⑧ ガス導出
- ⑦ 反応ガス (O₂) 導入口
- ⑨ 基板 (金属の地層)
- ⑩ 堆積した金属の酸化

【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空中で薄膜を堆積するスパッタ法において、同じ材質の金属ターゲット2枚(A)(B)を一組として設置し、ターゲット(A)と回転する基板との間で放電で基板上にスパッタガスにより金属モードで金属薄膜を堆積し、引き続き反応ガスによるターゲット

(B)の放電空間を通過中に化合物モードで反応を起こさせることを特徴とする反応性スパッタによる化合物薄膜の堆積方法。

【請求項2】 薄膜を形成することを特徴とする化合物薄膜の堆積方法。

【請求項3】 2枚の金属ターゲット(A)(B)を一組とするターゲット複数組用い、各々の組は、同種または別種の材質のものとして、金属薄膜の堆積と反応により化合物薄膜を多層積層することを特徴とする化合物薄膜の堆積方法。

【請求項4】 反応ガスを酸素として酸化物薄膜を堆積することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかの化合物薄膜の堆積方法。

【請求項5】 酸化を交流スパッタにより行うことを特徴とする請求項4の化合物薄膜の堆積方法。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれかの方法により反射防止膜を形成することを特徴とする化合物薄膜の堆積方法。

【請求項7】 反射防止膜が携帯電話のディスプレイカバー用反射防止膜またはフロントライトの導光板用の反射防止膜であることを特徴とする化合物薄膜の堆積方法。

【請求項8】 請求項1ないし5のいずれかの方法により光触媒用酸化チタン膜を形成することを特徴とする化合物薄膜の堆積方法。

【請求項9】 チャンバー内には、回転ドラムとその周囲の基板ホルダーが配置されているとともに、同じ材質の金属ターゲット2枚(A)(B)が一組として回転ドラムの周囲に配置され、また、スパッタガス導入口並びに反応ガス導入口と、スパッタガスと反応性ガスとの隔壁が配置されている反応性スパッタによる化合物薄膜の堆積装置であって、基板ホルダーに装着される基板には、回転ドラムの回転にともなって、スパッタガスが導入されるターゲット(A)域では放電により金属薄膜が堆積され、反応ガスが導入されるターゲット(B)域では放電による反応で化合物膜が生成されることを特徴とする化合物薄膜の堆積装置。

【請求項10】 2枚の金属ターゲット(A)(B)を一組とするターゲットが複数組配置されており、各々の組は、同種の材質もしくは別種の材質であることを特徴とする請求項9の化合物薄膜の堆積装置。

【請求項11】 ターゲットに電圧を印加する電源としてパルス電源および/または交流電源を備えていることを特徴とする請求項9または10の化合物薄膜の堆積装

置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は化合物薄膜の堆積方法とその装置に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、光学薄膜、装飾薄膜、電子デバイス用など均質な薄膜を高速で堆積することができる、化合物薄膜の新しい堆積方法とそのための装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】従来より、スパッタリングにより基板上に酸化物等の化合物薄膜を形成する方法が知られている。最も一般的な方法は目的とする薄膜と同じ成分の材質で構成されているセラミックターゲット等を母材として、スパッタガスのアルゴンと酸素の混合ガスでスパッタリング堆積する方法であった。しかし、この方法は堆積速度が遅いという決定的とも言える欠点があり、大量生産には向かないとされている。

【0003】このような欠点を解消するものとして、大量生産を目指し、金属ターゲットを用いて金属膜を高速で堆積した後に、引き続いて酸化を行う無反応性スパッタリング法が知られている。しかしながら、従来、金属を堆積し、反応性のガスと反応させるこの反応性スパッタリング法は、特別にターゲットと異なった材質でイオン源やラジカル源を形成して反応を起こさせる方法である。そのため、イオン源やラジカル源からの金属が膜中に入って薄膜を汚染し純粋な薄膜を堆積することは困難であり、基板全域にわたって均質な薄膜を堆積することも実際上は不可能であった。

【0004】つまり、比較的小さな基板上に均質な化合物薄膜を高速で大量に再現性良く堆積することは困難であった。

【0005】そこでこの出願の発明者らは、従来の反応性スパッタリング法についてその成膜機構について詳細に検討し、高速に純度の高い超薄膜等の化合物膜の積層を可能とする方策を探究してきた。

【0006】これまでの知見によれば、反応性スパッタ法は酸化物薄膜など、例えば光学用薄膜、透明導電膜を高速で堆積するための堆積法であって、その成膜の基本的特徴は図1により説明することができる。

【0007】すなわち、ターゲットと基板からなる2極スパッタ装置に於いてチャンパー中の入力電力とガス圧を一定にしておくと、図1に示すように、たとえば(酸素/アルゴン)の流量比を0から増加すると放電電圧(および堆積速度)はA、B、C、D、という経路をたどって減少する。逆にDから酸素流量比を減少すると、増加したときの経路と異なりD、E、Fという経路をたどってA点に戻るヒステリシス特性を示す。流量比が図中のA-B間では、ターゲットが金属であることから金属原子がスパッタされて基板に堆積するので、金属モー

ドと呼ばれている。一方、酸素を徐々に減少するD-E間ではターゲットが酸化されて基板へは酸素と反応した化合物分子が僅かに基板に飛来し酸化物薄膜が堆積するので酸化物モードと呼ばれている。金属モードで基板へ飛来した大量の金属原子をうまく酸化することができれば、体積が増えるので更に高速堆積が可能であると考えられる。

【0008】また、図2は直径100mmの金属ジルコニウム(Zr)円板上に10×10mm²のイットリウム(Y)ペレット6枚を同心円上に配置した金属複合ターゲットを用い、イットリヤ安定化ジルコニア(YSZ)を堆積したときの堆積速度の(酸素/アルゴン)の流量比依存性を示したものである。1mTorrのガス圧で流量比の増加過程では約10%で金属モードから酸化物モードに堆積速度が低下し、減少過程では4%で酸化物から金属モードに遷移し堆積速度が増加する。図中の黒丸は金属が堆積したことを示し、白丸は酸化物が堆積したことを示している。ここで基板に到達する粒子をQMASで調べた結果を金属モードの増加過程の5.9%で示したものが図3であり、ほとんど金属のZrやYであり、酸化物はほんの少量であることがわかる。図4は、減少過程で同じ5.9%の酸化物モードを示したものである。金属の基板への飛来は減少しほとんどがZrやYの酸化物として飛来しているのがわかる。

【0009】また、金属モードおよび酸化物モードでのプラズマについてQMSで酸素のイオン電流を測定した結果を示したものが図5である。図4と同じ条件で評価した結果であるが、増加過程において酸素イオン電流は低酸素流量比の9%までの金属モードでは、酸素はジルコニウム(Zr)にゲッタリングされて全く観測できない。しかし、酸化物モードに遷移する10%程度から強い酸素イオン電流が観測され酸化物モードではプラズマ酸化の可能なことがわかる。

【0010】以上のとおりの反応性スパッタリングについての成膜機構の特徴に従って、化合物薄膜の高速堆積を試みた例がいくつかある。たとえば、図6に例示したように、スパッタ反応装置として、スパッタがなるべく金属ターゲット(1)周辺で行われるように、スパッタガス導入口(4)から導入したスパッタガスが逃げないように、また他から反応ガスが侵入しないようにガスプロテクター(5)が設けられている。また、基板(2)の上に堆積した金属膜を酸化、窒化等反応しやすいように、反応ガス導入口(3)から導入した反応ガスがすぐに逃げないようにガスプロテクター(6)が設けられている。

【0011】そして、この出願の発明者らは、試みとして、ターゲットに直径20mmの穴のあいたカバーをかぶせその内部ではジルコニウムのゲッタリング作用によって酸素分圧を低下させ、基板上で基板に飛来した金属原子を直ちに酸化しYSZ薄膜として堆積してもいる。

【0012】しかしながら、このような試みにもかかわらず、化合物薄膜を高純度高品質な薄膜として、しかも超薄膜として、高速成膜するのことににおいては依然として満足できないでいた。

【0013】そこで、この出願の発明は、このような課題を解決するためになされたものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】すなわち、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、真空中で薄膜を堆積するスパッタ法において、同じ材質の2枚の金属ターゲット(A)(B)を一組として配置し、ターゲット(A)と回転するドラム上の基板との間の放電で基板上にスパッタガスにより金属モードで金属薄膜を堆積し、引続き反応ガスによる放電でターゲット(B)の放電空間を通過中に化合物モードで反応を起こさせることを特徴とする反応性スパッタによる化合物薄膜の堆積方法を提供する。

【0015】そしてまた、この出願の発明は、酸化物薄膜の高速作成装置として、回転基板ホルダーに基板を設置し、同じ材質で出来たターゲット(A)(B)と少し離れた間隔で回転しながら、基板ホルダーとの間の放電空間を横切る構造と成っている。ターゲット(A)では金属を薄く堆積し、ターゲット(B)の放電空間ではその薄い金属膜を反応ガスと反応させる化合物薄膜の堆積装置を提供する。

【0016】もちろん、上記の方法、装置においては、一組のターゲット(A)(B)は、複数組配置され、各々の組単位は、材質が同種であってもよいし、別種であってもよい。

【0017】また、反応は酸化や窒化等の各種であってもよい。

【0018】いずれにしても、この出願の発明では、極薄膜の積層として薄膜を堆積し、従来の方法より汚染のない純度の良い膜が高速で、再現性良く堆積することが可能となる。ターゲット(A)(B)の材質は同一のものをすることが特徴である。

【0019】基板上に化合物薄膜を堆積するためには、まず第1に金属モード用ターゲットで薄い金属極薄層を金属モードで堆積し、引き続き化合物モード用ターゲットのプラズマ空間で化合(酸化、窒化)させる。金属モード並びに化合物モードで同じ材質のターゲットを用いるので高純度の薄膜を高速で、広範囲にわたって堆積することができる。

【0020】そこで以下に実施例を示し、さらに詳しくこの出願の発明について説明する。もちろん、この出願は以下の例に限定されることはない。

【0021】

【実施例】<実施例1>図7は、この出願の発明の酸化物薄膜の高速作成装置の一実施例を説明するための図である。これは真空槽の断面図を示したもので、同一の材

質からなる一対のターゲットの一方をAとし、スパッタガス導入口4からアルゴンガスを導入し、チェンバー壁5に設置されたターゲットAと回転基板ホルダー3の間の空間でアルゴンガスによるグロー放電が起こりターゲットAがスパッタされ、基板9上に金属薄膜が堆積する。基板9は回転しているので堆積する膜厚は極薄膜となる。隔壁6と8の間に酸素の導入口7があり、その間では酸素プラズマによる放電2が発生し、基板9上に堆積した極薄膜を酸素プラズマで酸化し酸化物薄膜10が生成する。ターゲットBでは同一の材質の金属酸化物が少量堆積するとしても基板9上に堆積した薄膜を汚染することはない。

【0022】なお、ターゲットA、Bの給電は直流負電圧であるが酸化物薄膜の堆積であるため異常放電を起こす可能性がある。従って、実際には放電を防止するため周期的に堆積薄膜の蓄積した電荷を放電するために正に短時間だけ振り込むパルス電源を用いるのが確実である。

＜実施例2＞実施例1は基板に蓄積した電荷を周期的に正に振り込むパルス電源によって放電堆積する方法であった。しかし、酸化物モード用のターゲットは異常放電（アーク）を起こしやすく、一旦起こすと膜質の変化を来し再現性が損なわれる。したがって図8で示すように、酸化物モード用ターゲットによるプラズマ酸化はターゲットBへの給電は交流電源を用いることにより1周期ごとに放電させ電荷が蓄積しないようにすれば異常放電を容易に阻止することができる。

＜実施例3＞反射防止膜は、工業的に生産されている大部分は、真空蒸着法で実施されており、化合物を電子銃で蒸発させ、基盤をドーム形状の天井に装着して成膜されている。しかし、この方法は、スパッタリング、イオンプレーティングのようにプラズマ雰囲気ではなく真空中のみで成膜されているため、その膜質は緻密性に欠けるため、擦傷性、耐汗性、耐指紋に弱い欠点がある。特に、その用途が携帯電話のディスプレイカバー用の反射防止膜は人体に直接触れるため汗、化粧品が付着するた

め反射防止膜が侵され不適合である。さらに、この工法は、真空装置の天井のみしか基板が装着されないため生産性が著しく低い。

【0023】また、スパッタリング法は、真空槽に円柱状の外壁に基板が装着でき従来の真空蒸着法に比べ5～7倍基板を装着できるが、成膜レートが遅いため生産性が良くない。ハイレートのスパッタリング法は、生産性は著しく優れているが、イオン源やラジカル源からの金属が膜中に入って汚染され純粋な膜が形成できない。

【0024】そこで、この発明の方法により反射防止膜を形成した。反射防止膜は多層膜構成としたが、各々の層については、この発明の方法によって、ターゲット（A）に対してはAr（アルゴン）ガスを分圧1Paになるように導入し、DCを印加し、また、ターゲット（B）ではO₂ガスを導入し、ACを印加することで、ターゲット（A）で金属の超薄膜を形成し、ターゲット（B）で酸化膜を形成した。

【0025】これによって、基板としての34mm×33mm厚さ1mmのアートンFX4727（JSR株式会社）成形品に、SiO₂=121nm、TiO₂=12nm、SiO₂=32nm、TiO₂=110nm、SiO₂=84nm厚さの5層を、この出願の発明法と従来の真空蒸着法でそれぞれ成膜して試験片を作成し、耐人工汗液性を評価した。

（試験方法）溶液〔尿素1g乳酸（75%溶液）4.6g、食塩7g、エチルアルコール20ml、酢酸5g、ピロリンサンナトリウム8g、水（残部）11中40℃にて24時間浸漬し外観、密着性を調査する。密着性は、24mm幅ニチバンセロテープ（接着力250～400g）50mm分を試験面へ拇指の腹で強く押し伸ばし接着後、90度に急激に引き剥がす方法で行った。

【0026】その結果を表1に示した。この発明によって優れた密着性と耐人工汗液性が得られることが確認された。

【0027】

〔表1〕

試験結果

	密着性	耐人工汗液性
本発明法	剥離しない	外観変化なし
従来蒸着法	剥離する	侵され、はがれる

【0028】＜実施例4＞従来の光触媒の酸化チタン膜は、ゾルゲル法、バインダー法があるがその工法は、それぞれコスト的には安価であるが、ゾルゲルの場合、500℃以上の高温焼成が必要になり、その基板も制限され、バインダー法の場合、光触媒粒子を基板に接着させるためにシリカ系の材料を用いたりフッ素樹脂の材料をバインダーとして使用するが、バインダー中に光触媒が埋もれ、その機能は十分ではない。また、真空蒸

着法では、光触媒効果を有するアナターゼ構造の酸化チタン膜は成膜できていない。

【0029】そこで、この出願の発明によって光触媒酸化チタン膜を形成した。

【0030】市販品タイルにこの発明の方法により、TiO₂200nmの厚さに成膜し、試験片を作成した。この場合、ターゲット（A）（B）に金属チタンを用い、実施例と同様の操作条件を採用した。

【0031】得られたこの発明の試料について、また、光触媒処理をした市販タイル及び同処理をした市販の照明器具の布セードについて、それぞれアセトアルデヒドガスに対する光触媒効果を測定した。

【0032】試験方法

5 L のテドラーバッグに思料を入れた後空気 3 L をいれ、バッグ中のガス濃度が約 100 ppm になるようアセトアルデヒド標準ガスを注入する。このバッグをプラ

試験結果

アセトアルデヒドの消臭濃度			(単位 ppm)		
試料	項目	未点灯		点灯	
		経過時間			
		0	1hr	2hr	3hr
本発明試料		110	110	35	0
市販光触媒タイル		110	110	110	110
市販光触媒照明布セード		110	110	110	110

【0035】

【発明の効果】以上のようにこの出願の発明によれば、反応性スパッタリングの金属モードによる薄膜の堆積と酸化物モードの酸素プラズマによる酸化等の反応を 1 周期とする極薄膜の積層として高純度の化合物薄膜を、高速で大量に、再現性良く堆積することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】反応性スパッタリングの基本特性

【図 2】YSZ 薄膜の堆積速度の（酸素／アルゴン）流量比依存性

ックライト（15 W）の下に試料とランプとの距離が 5 cm になるように置き、1、2、3 時間経過後の残留ガス濃度を検知管で測定した。

【0033】その結果を表 2 に示した。この発明によって優れた光触媒性が確認された。

【0034】

【表 2】

【図 3】反応性スパッタリングの QMS スペクトルとしての金属モードの場合

【図 4】反応性スパッタリングの QMS スペクトルとしての酸化物モードの場合

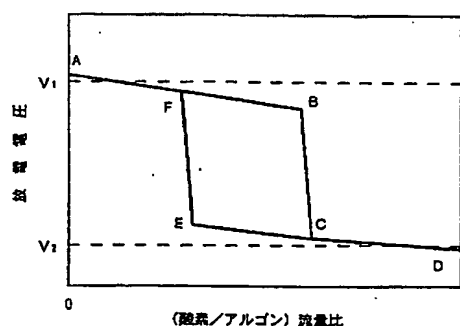
【図 5】酸素イオン電流の酸素流量比依存性

【図 6】金属モードを用いた反応性スパッタリング法の原理図

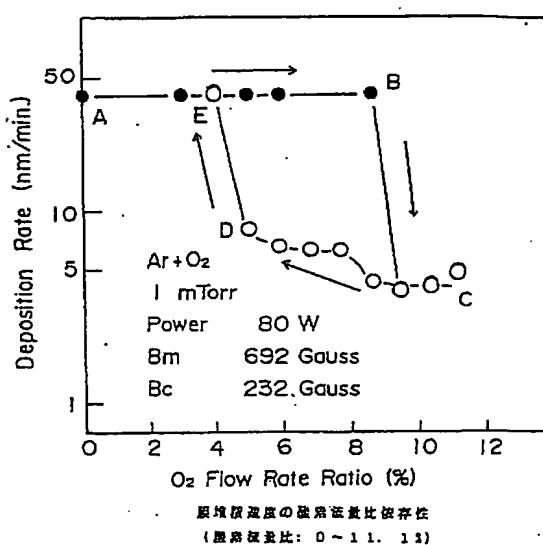
【図 7】本願発明の堆積法を説明するための図である。

【図 8】さらに効果を上げるための電源の給電方法

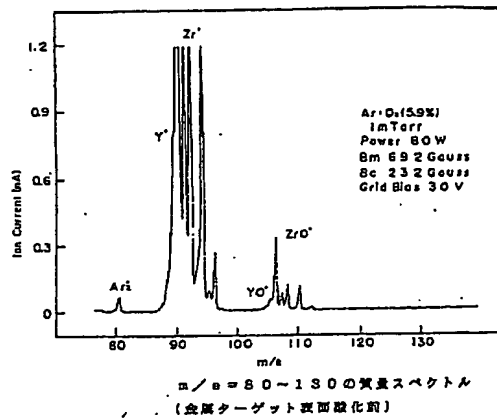
【図 1】



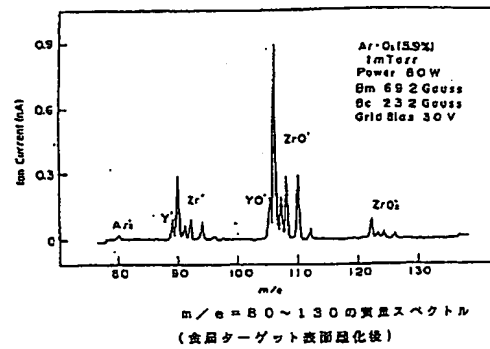
【図 2】



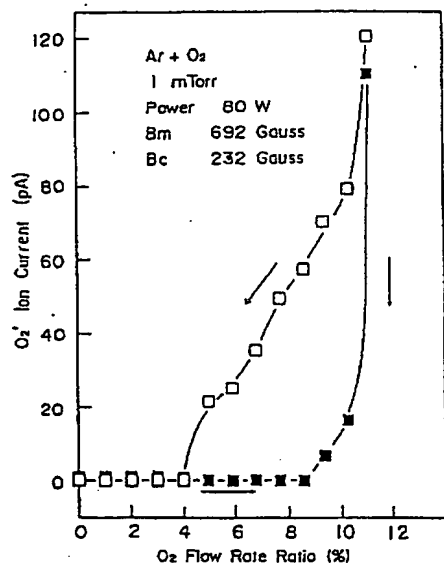
【図3】



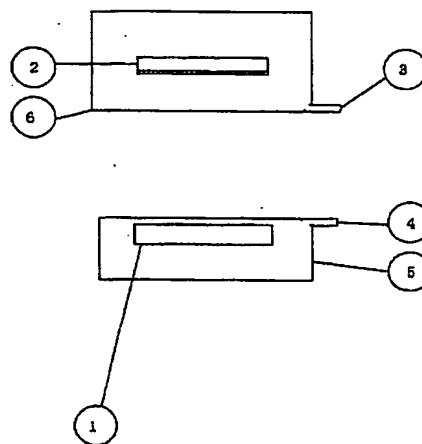
【図4】



【図5】

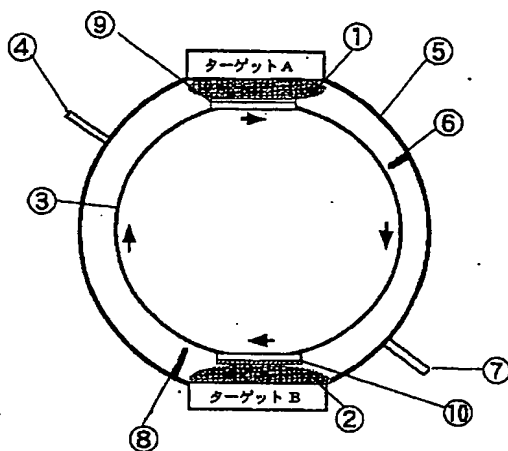


【図6】



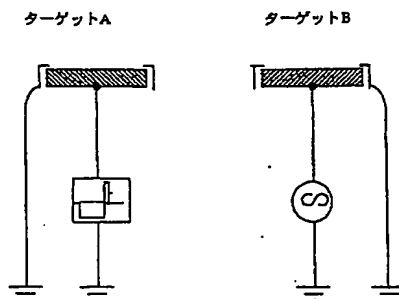
- 1 : 金属ターゲット
- 2 : 基板ホルダー
- 3 : 反応ガス導入口
- 4 : スパッタガス導入口
- 5 : 反応ガスプロテクター
- 6 : スパッタガス プロテクター

【図 7】



- ① 放電空間 (アルゴン)
- ② グロー放電空間 (酸素)
- ③ 回転基板ホルダー
- ④ スパッタ (Ar) ガス導入口
- ⑤ チャンバー
- ⑥ ⑧ ガス隔壁
- ⑦ 反応ガス (O₂) 導入口
- ⑨ 基板 (金属の堆積)
- ⑩ 堆積した金属の酸化

【図 8】



ターゲットA: 金属モード用パルス電源

ターゲットB: 酸化物モード (プラズマ酸化) 用交流電源

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 2 3 C 14/06

識別記号

F I

B 0 1 D 53/36

テ-マコ-ド (参考)

Z A B G

(72) 発明者 高橋 三樹夫

東京都中央区月島 2-151-13 シービー
シーイングス株式会社内

(72) 発明者 元木 詮

東京都中央区月島 2-151-13 シービー
シーイングス株式会社内

F ターム (参考) 4D048 AA19 AB03 BA07X BA41X

BB03 EA01

4G069 AA03 AA08 BA04A BA04B

BA48A CA10 CA11 DA06

EA08 EB15Y EC22Y FA03

FB01

4K029 BA21 BA46 BA48 BB02 BC07

BD00 CA05 CA06 DC15 DC16

DC33 DC35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant:

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.